

CASTOR OIL-MODIFIED POLYOL AND CURABLE COMPOSITION MIXED WITH THE SAME

Patent number: JP11050086
Publication date: 1999-02-23
Inventor: AKAGI YOSHIMASA; SASAKI MASASHI; SATO SHIGEO
Applicant: HOKOKU OIL MILL
Classification:
- **international:** C08G18/32; C09K3/10; C11C3/00; C08G18/00;
C09K3/10; C11C3/00; (IPC1-7): C11C3/00; C08G18/32;
C09K3/10
- **europen:**
Application number: JP19970241654 19970804
Priority number(s): JP19970241654 19970804

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11050086

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new castor oil-modified polyol obtained by bonding castor oil or hydrogenated castor oil with castor oil fatty acid or 12- hydroxystearic acid, or a condensed fatty acid of these fatty acids, and to provide a curable composition having properties such as a low softening point or a small hardness, especially excellent properties at a low temperature by mixing with the castor oil-modified polyol. **SOLUTION:** This castor oil-modified polyol is produced by heating castor oil or hydrogenated castor oil together with castor oil fatty acid or 12- hydroxystearic acid, or a condensed fatty acid of these fatty acid, or further these methyl ester in the presence of a catalyst such as an acid or an alkali, and the objective urethane-based curable composition is obtained by mixing the sole castor oil-modified polyol or a mixture with another polyol to a polyisocyanate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-50086

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 11 C 3/00
C 08 G 18/32
C 09 K 3/10

識別記号

F I
C 11 C 3/00
C 08 G 18/32
C 09 K 3/10

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-241654

(22)出願日 平成9年(1997)8月4日

(71)出願人 591138441

豊国製油株式会社
大阪府八尾市老原4丁目170番地

(72)発明者 赤木 義昌
大阪市平野区長吉長原2丁目1番地6号
302

(72)発明者 佐々木 正史
大阪府八尾市高安町南4丁目27番地13号

(72)発明者 佐藤 重雄
奈良県北葛城郡上牧町桜ヶ丘2丁目3番地
9号

(54)【発明の名称】ひまし油変性ポリオールとそれを配合した硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】ひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはそれら脂肪酸の縮合脂肪酸を結合させて得られる新規なひまし油変性ポリオールを提供すること、これを配合したウレタン系硬化性組成物は軟化点の低い、硬度の小さい特性を有する、中でも特に低温時に優れた特性を有する硬化物を提供することを目的とする。

【構成】ひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはそれら脂肪酸の縮合脂肪酸、更に又、これらのメチルエステルを、酸又はアルカリ等の触媒の存在下に加熱して、本発明のひまし油変性ポリオールを製造し、このもの単独又は他のポリオールとの混合物をポリイソシアネートと配合して得られるウレタン系硬化性組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはそれら脂肪酸の縮合脂肪酸を結合させて得られるひまし油変性ポリオール。

【請求項2】請求項1記載のひまし油変性ポリオールとその他のポリオールとポリイソシアネートよりなる硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はひまし油あるいは水添ひまし油から誘導される特殊なひまし油変性ポリオールであり、それ単独又は他のポリオールを配合したポリオール混合物とポリイソシアネートよりなる硬化性組成物が、特に低温時の耐水性、機械的特性、電気特性の優れた硬化物を与えるウレタン系硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ひまし油は工業的に使用される天然油脂の中で、唯一の水酸基を有する化合物であることより、ポリオールとしてポリウレタン用原料に広い分野で、様々な用途に使用されている。ひまし油はそのままでも、比較的粘度が低く、炭化水素鎖が多く、水酸基の位置が離れていることより、ポリウレタン用ポリオールとして一般に使用されるポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールに比して、耐水性や電気特性の優れた、可とう性を付与するポリウレタン用素材である。ひまし油は上記のような特性を有するので、ポリウレタンの用途である電気絶縁用、塗料用、接着剤用等広い分野で使用されている。

【0003】しかし、ポリウレタンの用途が広まるのと、技術が進歩するにつれて、多様化、高機能化に対応する必要にせまられ、ひまし油のままではこれらの要求性能を満足させることができない部門も多く出てきた。そこで、ひまし油自体の改良が数多く提案されている。

【0004】ひまし油の改良法としては、ひまし油と水酸基を有しない油脂とのエステル交換する方法(特開昭59-226016)、ひまし油を部分アセチル化又は部分脱水する方法(特開昭60-53522)、ひまし油の水酸基の大部分をアシル化する方法(特開昭62-100513)、部分アシル化ひまし油とエポキシ樹脂とを反応させる方法(特開昭62-74925)等が提案されており、それぞれの目的を果たしている。しかし、特に低温における耐水性、機械的特性、電気特性、等の優れたポリウレタン硬化物が要請され、満足のいく商品が無かった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の低温時の耐水性、機械的特性、電気特性、等の優れたポリウレタン硬化物を目的に鋭意検討した結果、ひまし油

あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはそれら脂肪酸の縮合脂肪酸を結合させて得られるひまし油変性ポリオールが優れた特性を有することを発見し、本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明はひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはこれらの脂肪酸の縮合脂肪酸、更に又、これらのメチルエステルを、酸又はアルカリ等の触媒の存在下に加熱して、容易に本発明のひまし油変性ポリオールを製造することが出来る。

【0007】本発明のひまし油変性ポリオールは分子量を種々の大きさに調節することが出来る。それにより、これを配合して得られるポリウレタン硬化物の特性も種々変化することになり、目的に合った特性の硬化物の設計が可能となる。

【0008】又、本発明のひまし油変性ポリオールはウレタン硬化性組成物のポリオール成分として使用する場合、それ単独で使用することも出来るし、他のポリオールと配合して使用することも出来る。

【0009】ここで、他のポリオールと配合する場合、元のひまし油又は水添ひまし油に比して、本発明のひまし油変性ポリオールはエステル結合が多くなり、水酸基の含有率が相対的に少なくなるために、相溶性の悪い炭化水素系ポリオール等との相溶性が良くなる。

【0010】このようにして得られた、本発明のひまし油変性ポリオールは、そのもの単体又は他のポリオールと配合し、それにポリイソシアネートを配合して得られるポリウレタン硬化物は特に低温時の耐水性、機械的特性、電気特性が優れていることを発見し、本発明に到達した。

【0011】以上より、本発明はひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸、あるいはそれら脂肪酸の縮合脂肪酸を結合させて得られるひまし油変性ポリオールであり、これ単独又は他のポリオールとポリイソシアネートとよりなるウレタン硬化性組成物である。

【0012】本発明のひまし油変性ポリオールの製造法はひまし油あるいは水添ひまし油に、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸あるいはこれらの脂肪酸の縮合脂肪酸、更に又、これらの脂肪酸のメチルエステルを、酸又はアルカリ等の触媒の存在下に加熱して、副生する水又はメタノールを系外へ除去することにより、容易に得られる。

【0013】本発明に於ける水添ひまし油はひまし油をニッケル等の触媒の存在下で、高圧の水素ガスで水添して得られる。水添の度合により不飽和度をコントロールすることが出来るが、本品は完全に水添したものである。

【0014】本発明に於けるひまし油脂肪酸はひまし油を常法に従って、アルカリ加水分解して得られる。この

ひまし油脂肪酸はそれ自身で縮合し、エストリドを生成するため、一部縮合した脂肪酸を含んでいる。

【0015】本発明に於けるひまし油脂肪酸メチルエステルは通常ひまし油に触媒（アルコラート等）の存在下に、過剰のメタノールを反応させて合成する。

【0016】本発明に於ける12・ヒドロキシステアリン酸は水添ひまし油を常法により加水分解して得られる。又、そのメチルエステルは水添ひまし油より、触媒の存在下に、過剰のメタノールを反応させて得られる。

【0017】本発明に於けるそれらの脂肪酸の縮合脂肪酸は、ひまし油脂肪酸又は12・ヒドロキシステアリン酸を約200°Cに加熱することで容易に縮合が進む。縮合度は中和価を規制することで自由にコントロールすることが出来る。本品は縮合度2~5の縮合脂肪酸である。

【0018】本発明に於けるそれらの脂肪酸の縮合物のメチルエステルは、上記

【0017】縮合脂肪酸を触媒の存在下に、過剰のメタノールでメチルエステルにするか、あるいは、ひまし油脂肪酸のメチルエステル又は12・ヒドロキシステアリン酸のメチルエステルを触媒の存在下で加熱して、メタノールを系外に除去しながら縮合することにより得られる。

【0019】本発明のひまし油変性ポリオールの水酸基価は20~130が適している。特に水酸基価が40~85のものはポリウレタン硬化物にした場合、低温特性が優れている。

【0020】本発明のその他のポリオールとしては、一般にポリウレタン用に使用されるポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリル系ポリオール、炭化水素系ポリオールのような分子量の大きいものや、中低分子量のポリオール例えば、グリセリンのプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等が含まれる。

【0021】上記、炭化水素系ポリオールは高粘度ではあるが、電気絶縁分野で電気特性が優れていることより広く用いられている。この商品例としては、ポリブタジエン系ポリオールである出光石油化学株式会社製の「PB-R-45HT」、三井日曹ウレタン株式会社製の「G-1000」、ポリオレフィン系ポリオールである三菱化学株式会社製の「ポリテールHA」等がある。

【0022】本発明のポリイソシアネートに含まれる化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネ

ート、3-イソシアネートメチル-3、5、5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、3、3'-ジイソシアネートジプロピルエーテル、ジフェニルエーテル-4、4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、等があげられる。これらのポリイソシアネートから誘導される末端イソシアネート基を有するプレポリマーも同様に用いられる。

【0023】本発明のひまし油変性ポリオールとその他のポリオールとポリイソシアネートとの配合割合はポリイソシアネート中のイソシアネート基が水酸基の総量に対して、0.8~1.4当量となるようにするのが、十分な硬化物が得られるので好ましい。このときに、硬化促進剤（有機金属化合物、ヒンダード三級アミン、等）を必要に応じて配合しても良い。硬化は低温でゆっくり行ってもよく、加熱により促進させてもよい。

【0024】本発明の組成物には、タルク、クレー、炭酸カルシウム、パライタ粉、シリカ粉、アルミナ、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、等の充填剤又は顔料、リン化合物、ハロゲン化合物、酸化アンチモン、等の難燃剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、等の添加剤を必要に応じて配合してもよい。

【0025】本発明の組成物は注型用組成物、含浸用組成物、コーティング剤、接着剤、塗料、コーティング剤、ポッティング剤、シーラント、発泡体、エンカブシレイティング材、ライニング材、パッキング材、工業用ゴム資材、等の用途に有用である。本発明の組成物は特に低温時の耐水性、機械的特性、電気特性が優れているので、これらの特性を必要とする用途に有用である。

【0026】
30 【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

【0027】【ひまし油変性ポリオールの合成】

実施例 1

攪拌機、温度計、冷却器に接続した留出管、窒素ガス導入管を備えた反応フラスコに、精製ひまし油（水酸基価160、粘度700 cps/25°C）930部、ひまし油脂肪酸メチル310部、ナトリウムメチラート28%メタノール溶液5.0部（触媒）を仕込み、窒素ガス導入下に、反応温度を40°Cから120°Cまで徐々に昇温する。約6時間要した。その間、副生メタノールは留出管より系外へ留出する。更に、減圧下で、1時間反応する。反応混合物を冷却し、水洗後脱水し、実施例1を得た。実施例1の分析値は、水酸基価125、粘度640 cst/25°Cであった。

【0028】実施例 2

実施例1と同様の装置で、反応フラスコに精製ひまし油930部、ひまし油脂肪酸300部、バラトルエンスルホン酸3.0部を仕込み、窒素ガス導入下に、反応温度を160~200°Cにて、7時間反応し、副生水は留出

管より系外へ留出した。反応混合物は実施例1と同様に処理して、実施例2を得た。実施例2の分析値は水酸基価103、粘度1110cst/25°Cであった。

【0029】実施例 3

精製ひまし油930部、ひまし油脂肪酸600部を使用して、実施例2と同様にして実施例3を得た。実施例3の分析値は水酸基価80.3、粘度1200cst/25°Cであった。

【0030】実施例 4

精製ひまし油930部、縮合ひまし油脂肪酸(平均2量体)600部を使用して、実施例2と同様にして実施例4を得た。実施例4の分析値は水酸基価85.5、粘度1150cst/25°Cであった。

【0031】実施例 5

精製ひまし油930部とひまし油脂肪酸750部を使用して、実施例2と同様にして実施例5を得た。実施例5の分析値は水酸基価73.0、粘度1250cst/25°Cであった。

【0032】実施例 6

精製ひまし油930部とひまし油脂肪酸1500部を使用して、実施例2と同様にして実施例6を得た。実施例6の分析値は水酸基価45.0、粘度1630cst/25°Cであった。

【0033】実施例 7

精製ひまし油930部と12・ヒドロキシステアリン酸1500部を使用して、実施例2と同様にして実施例7を得た。実施例7の分析値は水酸基価51.0、粘度2180cst/25°Cであった。

【0034】実施例 8

水添ひまし油930部と12・ヒドロキシステアリン酸1500部を使用して、実施例2と同様にして実施例8を得た。実施例8の分析値は水酸基価52.0、粘度5865cst/25°Cであった。

【0035】比較例 1(部分脱水ひまし油)

実施例1と同様の装置で、反応フラスコに精製ひまし油930部と酸性硫酸ナトリウム0.9部を仕込み、窒素ガス導入下に、減圧下(真空度約30mmHg)で、反応温度を190~220°Cにて約3時間反応し、副生水は留出管より系外へ留出させ、比較例1(部分脱水ひまし油)を得た。比較例1の分析値は水酸基価120、粘度400cps/25°Cであった。

【0036】比較例 2(エステル交換物)

実施例1と同様の装置で、反応フラスコに精製ひまし油930部、精製なたね油900部、トリメチロールプロパン134部、ナトリウムメチラート28%メタノール溶液16部を仕込み、窒素ガス導入下に、反応温度を40°Cから徐々に160°Cまで昇温(約5時間)し、比較例2(エステル交換物)を得た。比較例2の分析値は水酸基価160、粘度250cps/25°Cであった。

【0037】[硬化物作成法] 実施例1~8と比較例1~2を単独でポリオール成分とし、これにカルボジイミド変性4、4'ジフェニールメタンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製「ミリオネートMT-L」)をNCO/OH当量比が1.05になるように配合し、60°Cで2分間かきまぜてから容器に移し、80°Cで10時間硬化させた。それにより、厚さ3mmと10mmの硬化物を得た。

【0038】[硬化物特性試験法]

硬度: JIS K 7215

引張強度: JIS K 6301

引裂強度: JIS K 6301

伸び: JIS K 6301

ガラス転移温度:

装置: セイコー電子工業(株)製、示差走査熱量計

測定条件: 昇温速度10°C/分

【0039】[実施例と比較例の硬化物特性] 実施例と比較例の硬化物特性は表1に示した。

【表1】

	常温硬度 (25°C)	低温硬度 (-20°C)	引張強度 (kg/cm²)	引裂強度 (kg/cm)	伸び (%)	ガラス転移 温度(°C)
実施例 1	40A	70A	16.9	8.4	300	-13
実施例 2	29A	55A	13.2	6.8	250	-36
実施例 3	24A	51A	6.0	3.0	230	-43
実施例 4	18A	38A	4.3	2.2	275	-45<
実施例 5	15A	42A	4.8	2.8	200	-45<
実施例 6	5A	15A	2.2	1.3	350	-45<
実施例 7	14A	32A	2.6	1.0	300	-45<
実施例 8	15A	42A	2.3	1.1	350	-45<
比較例 1	38A	89A	8.3	5.0	250	
比較例 2	43A	58D	13.1	6.6	350	

注；-45<は-45°C以下を表わす。

表1より、本発明品はガラス転移点が低く、低温に於ける硬度が小さい等、低温特性が優れている。

【0040】[体積固有抵抗と固体動的粘弹性]硬化物作成法；実施例6、7、8と比較例にひまし油を使用して、

【0037】の方法で作成した。

測定法：

体積固有抵抗：JIS K 6911

* 固体動的粘弹性：

装置：セイコー電子工業(株)製、DMS110

測定法：周波数1Hz、昇温速度2.5°C/分、引張モード

測定結果：測定結果は表2に示した。

【0041】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	ひまし油
体積固有抵抗 (Ω·cm)	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁵
固体動的粘弹性 (°C)	-40.0	-36.5	-32.9	

表2より、本発明品は体積固有抵抗はひまし油よりわずかに低いが固体動的粘弹性は低温を示していることより、低温特性が優れることを示している。

【0042】[耐熱性試験]

試料作成：実施例6～8、比較例1を使用して、

【0037】の方法で作成した。

測定条件：厚さ10mmの硬化物を使用し、120°Cの熱風乾燥器の中で所定の時間加熱する。被試験体を常温まで放冷後、硬度(JIS K7215)を測定した。

測定結果：測定結果は表3に示した。

【0043】

【表3】

(硬度)

加熱時間(時間)	0	100	200	500	1000
実施例 6	5 A	3 A	3 A	6 A	8 A
実施例 7	14 A	14 A	12 A	12 A	12 A
実施例 8	15 A	10 A	10 A	8 A	8 A
比較例 1	38 A	33 A	40 A	45 A	48 A

表3より、120°Cでの熱安定性は大変優れていて、1000時間でも変化は僅小である。

【0044】[水添ポリブタジエンポリオールとの相溶性]

試験法：水添ポリブタジエンポリオールは出光石油化学株式会社製「PB R-45HT」と試料（実施例6～8）とを所定の割合で配合で混合し、室温で充分かきませ、24時間放置後、目で観察して判定した。ここで*

*「PB R-45HT」とは、数平均分子量2800、官能基数2.2～2.4、水酸基価4.6、ヨウ素価3.98の特性値を有する水添ポリブタジエンポリオールである。

測定結果：測定結果は表4に示した。

【0045】

【表4】

	混合比率									試料/R-45HT
	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	△	
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
ひまし油	○	○	×	×	×	×	×	×	×	

（上表中、○は均一溶液、△は獨立、×は二層分離）

表4より、本発明品はひまし油に比して、水添ポリブタジエンポリオールとの相溶性が優れている。

【0046】[PB R-45HTとの配合品の硬化物試験]

硬化物作成法：実施例6、7、8を使用して、PB R-45HTと1/1の割合で配合し、このポリオールを使用して、

【0037】の方法で硬化物を作成した。

硬化物の特性測定法：

【0038】の硬化物特性試験法に従って測定した。

試験結果：試験結果は表5に示した。

【0047】

【表5】

	実施例6 配合品	実施例7 配合品	実施例8 配合品	R-45HT のみ
常温硬度(25°C)	10A	12A	3A	46A
低温硬度(-20°C)	29A	32A	26A	85A
引張強度(Kg/cm ²)	5.8	6.4	5.3	14
引裂強度(Kg/cm)	4.8	4.0	3.3	6
伸び(%)	250	250	400	140

表5より、PB R-45HTとの配合品の硬化物はPB R-45HT単独に比して、硬度の低い、伸び率の大きい硬化物を与えることを示している。

【0048】

【発明の効果】本発明のひまし油変性ポリオールはそれを含有するポリウレタン硬化物にした場合、軟化点の低い、硬度の小さい特性を有する。それらは特に低温時に於て際立った特性を示す。